

PARTIAL ENGLISH TRANSLATION OF JP08 34757 A

Claims:

1. A method for purifying acrylic acid,
5 characterized in that in a method comprising subjecting a crude acrylic acid aqueous solution obtained by cooling a product gas obtained by catalytic gas-phase oxidation of propylene and/or acrolein with a molecular oxygen containing gas or by allowing the product gas to be
10 absorbed in water, or a crude acrylic acid aqueous solution from which the aldehydes in said solution have previously been removed by stripping, to azeotropic distillation under reflux together with a non-hydrophilic azeotropic agent which forms an
15 azeotropic mixture with acetic acid, thereby recovering purified acrylic acid from the bottom of an azeotropic distillation column used, the azeotropic distillation is carried out by additionally feeding an azeotropic agent, besides the azeotropic agent as a circulating
20 flow, to at least one portion downstream the feeding point of said circulating flow in the azeotropic distillation column, thereby recovering acrylic acid substantially free from acetic acid from the column bottom.
- 25 2. The method for purifying acrylic acid

according to claim 1, wherein the acrylic acid from the column bottom does not contain water and/or the azeotropic agent.

3. The method for purifying acrylic acid
5 according to any one of claims 1 and 2, wherein the azeotropic distillation column used has 15 to 60 plates and the ratio of the amount of azeotropic agent to be fed as the circulating flow and the total amount of azeotropic agent to be additionally fed is in the range
10 of from 1 : 5 to 30 : 1.

4. The method for purifying acrylic acid according to any one of claims 1 to 3, wherein the azeotropic agent used meets all the following conditions:

15 (a) the azeotropic agent also forms an azeotropic mixture with water, besides acetic acid;
(b) the azeotropic agent has solubility in water of 5% by weight or lower; and
20 (c) the azeotropic agent does not form an azeotropic mixture with acrylic acid.

5. The method for purifying acrylic acid according to claim 4, wherein the distillate of the azeotropic distillation column is a mixture consisting essentially of acetic acid, water, and the azeotropic agent, and this mixture is allowed to stand still, so

as to separate a phase consisting essentially of the azeotropic agent and a phase consisting essentially of acetic acid and water, and the former is fed to the azeotropic distillation column as a circulating flow 5 and the latter is utilized as water to be allowed to absorb the catalytic gas-phase oxidation product gas.

6. The method for purifying acrylic acid according to any one of claims 1 to 5, wherein the crude acrylic acid aqueous solution to be subjected to the 10 azeotropic distillation contains 20% to 85% by weight of acrylic acid, 0.5% to 6.5% by weight of acetic acid, and 10% to 75% by weight of water.

Paragraph [0001] on column 1
15 [Background of the Invention]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a method for purifying acrylic acid obtained by catalytic gas-phase oxidation of propylene and/or acrolein with a molecular 20 oxygen containing gas.

Paragraph [0002] on columns 1 to 2
The reaction product obtained by catalytic gas-phase oxidation of propylene and/or acrolein with 25 a molecular oxygen containing gas, preferably in the

presence of water vapor, usually contains, in addition to acrylic acid as the objective product, side reaction products such as acetic acid, formic acid, acetic aldehyde, formic aldehyde, carbon dioxide, and carbon 5 monoxide, unreacted propylene, and acrolein. The present invention provides a method for purifying acrylic acid to high levels of purity from the reaction product, by efficiently separating acetic acid in the side reaction products, which acetic acid is difficult 10 to be separated, particularly from acrylic acid. More specifically, the present invention provides a method for purifying acrylic acid by separating side products through effective azeotropic distillation in which an azeotropic agent is fed to the circulating flow of an 15 azeotropic distillation column and additionally fed to one or more portions downstream the circulating flow feeding plate when the above reaction product is allowed to be absorbed by water to form an acrylic acid aqueous solution and the acrylic acid aqueous solution is 20 introduced into the azeotropic distillation column for purification.

Paragraph [0003] on column 2

[Prior Art]

25 So far, in general, it has been considered that

acetic acid is difficult to be separated from product acrylic acid, from the viewpoints of physical properties of both compounds, in the acrylic acid purification process and ordinary methods of separation need a great
5 amount of cost. However, in recent years, there has been increasing the importance of a reduction in the concentration of acetic acid as a quality of product acrylic acid. For example, as a general-purpose use of acrylic acid, acrylic acid may be polymerized to
10 produce a superabsorbent polymer. Since acetic acid in acrylic acid is not polymerized, the acetic acid remains as a simple substance in the product polymer, thereby easily causing a reduction in water-absorbing power, generation of bad odor, and other problems. For
15 this reason, there has been a great demand to reduce the content of acetic acid in the starting material acrylic acid.

Paragraph [0004] on column 2

20 Further, even in esters produced by reaction of acrylic acid with various alcohols, acetic acid in the starting material acrylic acid is reacted with alcohols to form acetic acid esters. These acetic acid esters cannot easily be separated from acrylic acid esters and
25 are incorporated into the product acrylic acid esters.

Paragraph [0005] on column 2

Even in the case where acrylic acid is polymerized to produce an "emulsion", acetic acid esters are not polymerized, and therefore, they may become the causes 5 of various problems as "remaining monomers". In the meantime, the acetic acid content in the ordinary product acrylic acid and the acceptable acetic acid ester contents in the product acrylic acid esters are 0.05% by weight or lower, respectively, and therefore, the 10 acceptable acetic acid content in the starting material acrylic acid is required to be 0.03% by weight or lower.

Paragraph [0031] on column 6

[Examples]

15 Experimental Example 1

The azeotropic distillation column used was adjusted to have a column top pressure of 110 mmHg. The crude acrylic acid aqueous solution as a starting material contained 38.5% by weight of water, 3.2% by 20 weight of acetic acid, and some amounts of aldehydes, carboxylic acids, and the like. This aqueous solution was prepared by condensation of a product gas obtained by catalytic gas-phase oxidation of propylene.

25 Paragraph [0032] on columns 6 to 7

The above starting material was fed at 14.6 kg/h to the azeotropic distillation column and azeotropic distillation was carried out using toluene as an azeotropic agent. The toluene phase in the condensed 5 liquid from the column top was circulated in all amounts to the azeotropic distillation column. The azeotropic agent circulating portion and circulating amount were 51.4 kg/h as a circulating flow, 5.7 kg/h as a divided azeotropic agent feed to the starting material feeding 10 plate, and the total feed amount was 57.1 kg/h. During the operation, the column top temperature was about 40°C and the column bottom temperature was about 100°C. The components of the column bottom liquid at that time were 15 99.0% by weight or higher of acrylic acid, 0.03% by weight or lower of acetic acid, and a trace amount of toluene. The column bottom liquid was able to be sufficiently used as a starting material acid for acrylic acid esters. The condensed liquid from the column top was allowed 20 to stand still, after which the water phase had a toluene concentration of 0.03% by weight.

Paragraph [0033] on column 7

Experimental Example 2

The starting material crude acrylic acid aqueous 25 solution was fed at 14.6 kg/h to the azeotropic

distillation column and azeotropic distillation was carried out using toluene as an azeotropic agent. The azeotropic agent circulating portion and circulating amount were 51.4 kg/h as a circulating flow, 7.1 kg/h 5 as a divided azeotropic agent feed to the starting material feeding plate, and the total feed amount was 58.5 kg/h. As a result, the components of the column bottom liquid were 99.0% by weight or higher of acrylic acid, 0.01% by weight or lower of acetic acid, and a 10 trace amount of toluene. Also in this case, acetic acid was able to be considerably separated and removed from the starting material acrylic acid aqueous solution. The condensed liquid from the column top was allowed to stand still, after which the water phase had a toluene 15 concentration of 0.01% by weight.

17

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-34757

(13)公開日 平成8年(1996)2月6日

(51)Int.Cl.
C 07 C 57/07
C 07 B 63/00

識別記号
9450-4H
A 7419-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全5頁)

(21)出願番号

特願平6-175224

(22)出願日

平成6年(1994)7月27日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 高橋 淳

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市事業所生産技術センター内

(72)発明者 保坂 浩親

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 アクリル酸の精製法

(57)【要約】

【目的】 アクリル酸の製造における低コストで効率のよいアクリル酸精製法の提供。

【構成】 プロピレンおよび(または)アクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得た生成ガスを冷却および(または)水に吸収させて得られる粗アクリル酸水溶液、または該溶液中のアルデヒド類を予めストリッピングにより除去した粗アクリル酸水溶液、を酢酸と共に共沸混合物を形成する非親水性の共沸剤と共に逆流下に共沸蒸留に付して、使用共沸蒸留塔塔底より精製されたアクリル酸を回収する方法において、環流としての共沸剤の外に、共沸蒸留塔の当該環流の供給源より下流の少なくとも1箇所から共沸剤を追加供給してこの共沸蒸留を実施して、塔底より実質的に酢酸を含まないアクリル酸を回収することを特徴とする、アクリル酸の精製法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】プロピレンおよび（または）アクリレンを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得た生成ガスを冷却および（または）水に吸収させて得られる粗アクリル酸水溶液、または該液中のアルデヒド類を予めストリッピングにより除去した粗アクリル酸水溶液、を酢酸と共沸混合物を形成する非親水性の共沸剤と共に還流下に共沸蒸留に付して、使川共沸蒸留塔底より精製されたアクリル酸を回収する方法において、還流としての共沸剤の外に、共沸蒸留塔の当該還流の供給源より下流の少なくとも1箇所から共沸剤を追加供給してこの共沸蒸留を実施して、塔底より実質的に酢酸を含まないアクリル酸を回収することを特徴とする、アクリル酸の精製法。

【請求項2】塔底よりのアクリル酸が水および（または）共沸剤をも含まないものである、請求項1に記載のアクリル酸の精製法。

【請求項3】使川する共沸蒸留塔が段数15～60段のものであり、還流として供給される共沸剤の量および追加供給する共沸剤の総量の比が、1対5～30対1の範囲である、請求項1～2のいずれか1項に記載のアクリル酸の精製法。

【請求項4】使用する共沸剤が、下記の条件のすべてを充足するものである、請求項1～3のいずれか1項に記載のアクリル酸の精製法。

（イ）酢酸の外に、水との共沸混合物をも形成するものであること、（ロ）水への溶解性が5重量%以下であること、（ハ）アクリル酸とは共沸混合物を形成しないものであること。

【請求項5】共沸蒸留塔留出物が実質的に酢酸、水および共沸剤からなる混合物であり、この混合物を静置して、実質的に共沸剤からなる相と実質的に酢酸および水からなる相とに分離し、前者を共沸蒸留塔に還流として供給し、後者を接触気相酸化生成ガスを吸収すべき水として利用する、請求項4に記載のアクリル酸の精製法。

【請求項6】共沸蒸留に付すべき粗アクリル酸水溶液が、アクリル酸を20～85重量%、酢酸を0.5～6.5重量%および水を10～75重量%の範囲で含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載のアクリル酸の精製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】【発明の背景】

【産業上の利用分野】本発明は、プロピレンおよび（または）アクリレンを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られるアクリル酸を精製する方法に関する。

【0002】プロピレンおよび（または）アクリレンを、好ましくは水蒸気の存在下に分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得た反応生成物は、通常、目的物

であるアクリル酸の他に、酢酸、ギ酸、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、二酸化炭素、または一酸化炭素等の副反応生成物と、未反応プロピレン、およびアクリレンを含んでいる。本発明は、その反応生成物から、副反応生成物のうち特にアクリル酸から分離しにくい酢酸を効率よく分離して、アクリル酸を高純度に精製する方法を提供するものである。さらに詳しくは、本発明は、上記反応生成物を水で吸収させてアクリル酸水溶液とし、これを共沸蒸留塔に導入して精製するに際して、共沸剤を共沸蒸留塔の還流の他に、還流供給段より下の1箇所以上で追加供給して、効果的な共沸により副生成物を分離してアクリル酸を精製する方法を提供するものである。

【0003】

【従来の技術】これまで、一般的にアクリル酸精製プロセスにおいて製品アクリル酸から酢酸を分離するのは、両化合物の物性上、非常に困難であり、一般的な分離方法では多大なコストを要すると考えられてきた。しかしながら、近年アクリル酸製品の品質として酢酸濃度の削減の重要性は高まっている。例えば、アクリル酸の汎用的な用途として、それを重合させて高吸水性樹脂を得ることが考えられるが、アクリル酸中の酢酸は重合しないため、製品樹脂中にも酢酸単体として残り、吸水力の低下、臭い、等の問題を引き起こしやすく、原料アクリル酸からの酢酸の削減要求は大きい。

【0004】また、アクリル酸と各種アルコールを反応させて製造するエステルにおいても、原料アクリル酸中の酢酸はアルコールと反応して酢酸エステルとなる。この酢酸エステルはアクリル酸エステルと容易に分離することができず、製品アクリル酸ニステル中に混入する。

【0005】アクリル酸を重合させて、いわゆるエマルジョンを製造する場合においても、酢酸エステルは重合しないため、「残存単量体」として種々のトラブルの要因となる。尚、一般的な製品アクリル酸中の酢酸含量および製品アクリル酸エステル中の許容酢酸エステル含量は各々0.05重量%以下のため、原料アクリル酸中の許容酢酸含量は0.03重量%以下が要求される。

【0006】このようなところから、アクリル酸の精製法、特に不純物としての酢酸の除去法、として、いくつもの方法が考えられてきた。例えば、特公昭63-10691号公報にはアクリル酸水溶液を酢酸と共沸混合物を形成する共沸剤と共に共沸蒸留に付してアクリル酸から酢酸を分離して精製する方法が記載されている（図2は、そのフローシートを示す）。しかしながら、この方法は、それなりの解決を与えたとはいえ、精製に単に共沸蒸留を行うというものであるので、共沸蒸留塔のみでは現実的に酢酸を実質的に完全に分離することは困難であると解される。その結果、塔底から酢酸がアクリル酸と共に抜き出されてしまうので、得られるアクリル酸は酢酸除去のための更なる処理が必要になるため、工程が

複雑になり、またコストが高くなるなどの問題があると解される。

【0007】一方、特開平5-246941号公報にも、アクリル酸水溶液に酢酸と共に沸混合物を形成する共沸剤を添加して共沸蒸留することにより、アクリル酸を酢酸から分離して精製する方法が記載されている(図3は、そのフローシートを示す)。しかしながら、この方法も、それなりの解決を与えたとはいえ、ここで示されている共沸剤は親水性物質、例えばジエチルケトン、を使用しているので、塔頂から留出する共沸剤、水、および酢酸の混合物は、静置しても水相中に無視できない量の共沸剤が残存してしまい、その水相から共沸剤を回収する専用の共沸剤回収塔が必要であると解される。また、この公知発明はジエチルケトンのような親水性溶剤とトルエンのような疎水性溶剤の混合物を共沸剤として使用するところにひとつの特徴を有するものと解されるが、そのためその混合比率が運転中に経時に変化し、その共沸液組成の監視、および運転中の補給方法などを考えると実プラントとして長期連続運転には向きであると解される。

【0008】この他にもいくつかの方法が知られているが、従来の方法では上記したいずれかの問題があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】本発明は、粗アクリル酸水溶液を還流下に共沸蒸留に付して精製するに際し、非親水性共沸剤を還流としての他に当該段より下の少なくとも1箇所からさらに供給することにより低コストで高純度のアクリル酸が得られる、という発見に基づくものである。

【0010】<要旨>すなわち、本発明によるアクリル酸の精製法は、プロピレンおよび(または)アクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得た生成ガスを冷却および(または)水に吸収させて得られる粗アクリル酸水溶液、または該溶液中のアルデヒド類を予めストリッピングにより除去した粗アクリル酸水溶液、を酢酸と共沸混合物を形成する非親水性の共沸剤と共に還流下に共沸蒸留に付して、使用共沸蒸留塔塔底より精製されたアクリル酸を回収する方法において、還流としての共沸剤の外に、当該還流の供給源より下流の少なくとも1箇所から共沸剤を追加供給してこの共沸蒸留塔を実施して、塔底より実質的に酢酸を含まないアクリル酸を回収すること、を特徴とするものである。

【0011】<効果>本発明の方法によれば、粗アクリル酸水溶液を低成本で高純度に精製することができる。

【0012】【発明の具体的説明】

<精製対象>本発明によるアクリル酸の精製の対象になる粗アクリル酸水溶液は、プロピレンおよび(または)アクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得た生成ガスを冷却および(または)水に吸収させ

て得られる粗アクリル酸水溶液、または該溶液中のアルデヒド類を予めストリッピングにより除去した粗アクリル酸水溶液、である。これらのアクリル酸水溶液は、不純物として酢酸を含むために本発明の精製法が効果的に作用する。

【0013】プロピレンおよび(または)アクロレインの接触気相酸化は周知である。本発明は、当該接触気相酸化そのものに関するものではないので、プロピレンおよび(または)アクロレインの接触気相酸化の詳細については文献の援用が許容されるであろう。そのような文献には、例えば Hydrocarbon Processing 56 No. 11, 123 (1977) および、同58 No. 11, 124(1979) がある。

【0014】プロピレンおよび(または)アクロレインの接触気相酸化は水蒸気の存在下に実施されることが多く、また昇温下に行われるこの気相反応のガス状反応生成物をそこからアクリル酸を回収すべく処理するに当たって、当該ガス状反応生成物を冷却し、あるいはアクリル酸を吸収するために、そのガス状反応生成物を水で処理すなわちスクラッピングすることがふつうであるから、いずれにしても本発明で対象とする粗アクリル酸水溶液の形である。

【0015】これらの粗アクリル酸水溶液は、いかなる濃度であっても本発明の方法により精製できるが、特にアクリル酸を20~85重量%、酢酸を0.5~6.5重量%、水を10~75重量%の範囲で含有するものが好ましい。

【0016】<共沸蒸留>

《概要》本発明で上記のような粗アクリル酸を精製するために利用する共沸蒸留は、共沸剤を特定の複数箇所から供給するという点を除けば、慣用のもの、特に還流を実施するもの、と本質的には変わらない。

【0017】すなわち、本発明の共沸蒸留は、まず、不純物としての酢酸を塔頂から留出させ、精製アクリル酸を塔底から回収するという基本構成のものである。従って、使用する共沸蒸留塔は、粗アクリル酸から酢酸を分離するための共沸分離塔ということができる。

【0018】本発明で使用する共沸剤は、酢酸との他に水とも共沸するものが好ましいから(詳細後記)、共沸蒸留の塔頂留出物は実質的に酢酸、水および共沸剤からなることが典型的である。また、従って、このような共沸剤を使用すれば、塔底液としての精製アクリル酸は水および(または)共沸剤をも含まないものとして得ることができる、

【0019】還流下で行う本発明の共沸蒸留は、この三成分から実質的になる塔頂留出物を当該組成のまま還流してもよいが、好ましい態様は実質的に共沸剤のみを回収して還流とすることである。すなわち、本発明で使用する共沸剤は非親水性であるから、塔頂留出物を静置すると実質的に共沸剤からなる相と実質的に酢酸および水からなる相とに成層するので、この共沸剤相を分離し

て、それを還流することもでき、またそれが本発明での好ましい態様である。

【0020】本発明の一つの特徴が共沸剤の多段供給であることは前記したところであって、一つは還流として塔頂に供給し、他は還流を供給する段より下の段の少なくとも一つに、すなわち一段または数段にわたって、追加供給する。共沸剤の追加供給は、一段以上、好ましくは一段（従って、還流としての供給と共に二段）、で行うことが適当であり、また追加供給段は粗アクリル酸水溶液供給段付近、すなわち同一段かそれより下の段、が好ましい。追加供給共沸剤は、塔頂留出物として回収されたものであっても、新鮮なものであってもよい。

【0021】還流としての共沸剤と追加供給共沸剤合計量との量比は、1:5~30:1、好ましくは1:1~15:1、であることがふつうである。

【0022】共沸蒸留塔への共沸剤の総量は、これが水とも共沸するものであるときは、一般的に共沸蒸留塔に供給する原料である粗アクリル酸水溶液中の酢酸と共沸剤との共沸組成の量と水と共沸剤との共沸組成の量との総和以上、好ましくは酢酸との共沸組成の2.0~10倍の量と水との共沸組成の1.0~3.0倍の量との総和以上、である。

【0023】還流としての共沸剤および追加供給共沸剤は共沸塔系外に於いて水洗などの処理を施して再供給することが当然ながら可能である。

【0024】《共沸蒸留フローシート/装置》本発明による還流下の共沸蒸留による粗アクリル酸の精製法の上記のような好ましい態様をフローシートで示せば図1の通りである。

【0025】図1のフローシートの場合、ライン1よりプロピレン接触気相酸化反応ガスがアクリル酸捕集塔1に供給され、その塔底からライン2を経て流する粗アクリル酸水溶液を共沸蒸留塔12に供給する。共沸蒸留塔12には、ライン2からの粗アクリル酸水溶液の他に、ライン4から共沸剤を還流として、またライン5から還流供給段より下の段、たとえば図1中では原料供給段、に分割共沸剤供給として、各々供給する。このように共沸剤を分割して供給することにより、共沸蒸留塔の特に原料供給段以下における気液中の共沸剤の占める割合が大きくなつて、酢酸への共沸剤の共沸効果が向上する。

【0026】共沸蒸留塔12の塔頂ライン3から出る、実質的に酢酸、共沸剤および水からなる混合物である塔頂留出液すなわち凝縮液は、水への溶解度の低い非親水性の共沸剤を用いるため、これを静置すると水相と共沸剤相とに二相分離するが、水相は実質的にアクリル酸捕集塔11からのアクリル酸水溶液中のすべての水と酢酸とからなつていて、ライン8より系外へ排出される。尚、その一部はライン7でアクリル酸捕集塔11に循環され、アクリル酸を捕集するための吸収液として使用さ

れる。

【0027】一方、共沸剤相の一部はライン4で共沸蒸留塔12のリフラックスとして還流され、残りはライン5で共沸蒸留塔12のリフラックス段より下の段、図1中では原料供給段、であるライン2で供給される段に循環される。

【0028】本発明で使用する共沸蒸留塔には特に制限はないが、好ましくは15~60段、より好ましくは35~50段、のものを用いるのがふつうである。

【0029】尚、共沸塔の運転条件としては、好ましくは塔頂温度が35℃以上、塔底温度が100℃以下になるように塔頂圧力を設定する。また、当然ながらその運転に際して重合禁止剤および分子状酸素を含有するガスを供給しても何らかまわらない。

【0030】<共沸剤>本発明での共沸蒸留は酢酸を共沸混合物として留出させることを基本目的とするものであるから、使用すべき共沸剤は酢酸と共沸するものでなければならないが、粗アクリル酸中にかなりの量で存在する水をも留去し得るよう、水とも共沸するものであることが好ましい。また、精製アクリル酸を塔底液として回収するところから、使用する共沸剤はアクリル酸とは実質的に共沸しないものであるべきである。特に水への溶解度が5重量%以下のものが好ましい。具体的には、トルエン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、エチルベンゼン、イソブチルエーテル、シクロヘキセン、シクロヘキサンジエン、ブチルエチルケトン、プロピオン酸n-プロピル、酢酸イソブチルなどがある。好ましくは実質的に水に溶解しないもの、例えばトルエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなど、がよい。

【0031】

【実施例】

実験例1

用いる共沸蒸留塔は塔頂圧力110mmHgとなるように調整した。原料としての粗アクリル酸水溶液は水を3.8.5重量%、酢酸を3.2重量%、および若干のアルデヒド、カルボン酸などを含むものを用いた。この水溶液はプロピレンの接触気相酸化反応によって得られた生成ガスを凝縮させたものである。

【0032】上記原料を14.6kg/時で共沸蒸留塔に供給し、共沸剤としてトルエンを用いて共沸蒸留を行つた。塔頂からの凝縮液のうちトルエン相は全量共沸蒸留塔に循環した。共沸剤の循環箇所、循環量は、還流として1.4kg/時、分割共沸剤供給として原料供給段に5.7kg/時の計57.1kg/時供給した。運転中の塔頂温度は約40℃、塔底温度は約100℃であった。このときの塔底液の成分は、アクリル酸が99.0重量%以上、酢酸が0.03重量%以下、トルエンが痕跡量であり、アクリル酸エステル用の原料酸として十分使用できるものであった。塔頂からの凝縮液を静置したあとの

7
水相中のトルエン濃度は0.03重量%であった。

【0033】実験例2

共沸蒸留塔への原料粗アクリル酸水溶液を14.6kg/時で供給し、共沸剤としてトルエンを用いて共沸蒸留を行った。共沸剤の循環箇所、循環量は、遡流として1.4kg/時、分割供給割供給として原料供給段に7.1kg/時、計5.8.5kg/時供給した。その結果、塔底液の成分はアクリル酸が99.0重量%以上、酢酸が0.01重量%以下、トルエンが痕跡量であり、この場合も原料アクリル酸水溶液から大幅に酢酸を分離除去することができた。塔頂からの凝縮液を静置したあとの水相中のトルエン濃度は0.01重量%であった。

【0034】比較例1

実験例1の実験条件で、共沸蒸留塔へのトルエン循環を遡流供給段のみに57.1kg/時(実験例1の2箇所への共沸剤循環量の総和)に変えただけで共沸蒸留を行った。塔底液の成分はアクリル酸が99.0重量%、酢酸が0.1重量%、トルエンが痕跡量であり、このままでアクリル酸エチル用の原料液としては使用できないレベルの純度のアクリル酸しか得ることができなかつた。その後、トルエン循環量を増加していき、塔底液中の純度の変化を観察していくが、実験例1の純度に達する前に、循環量を12.4kg/時としたところで共沸蒸留塔内がフラッディングに陥って運転不能となった。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、アクリル酸製造時に副*

* 成する酢酸を効率よく低コストで除去することができて高純度のアクリル酸が得られることは【発明の概要】の項において前記したところである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるアクリル酸の精製法を示すフローシート。

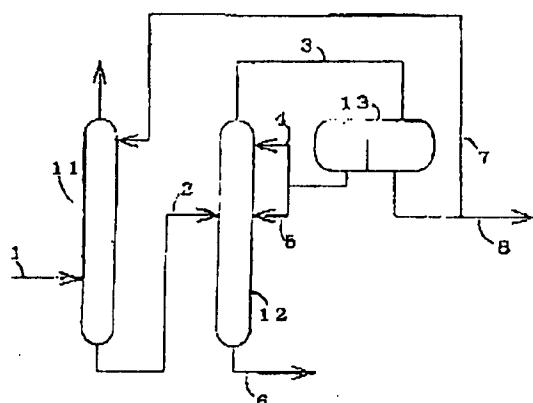
【図2】特公昭63-10691号公報に記載された方法を利用したアクリル酸の精製法を示すフローシート。

【図3】特開平5-246941号公報に記載された方法を利用したアクリル酸の精製法を示すフローシート。

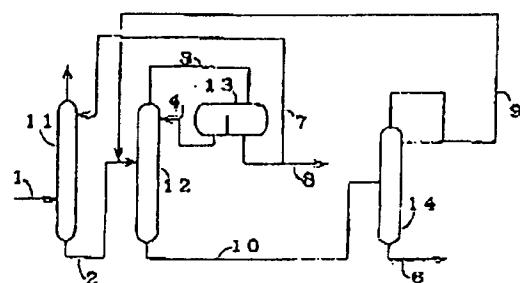
【符号の説明】

- 1 ライン(プロピレン酸化反応ガス)
- 2 ライン(粗アクリル酸水溶液)
- 3 ライン(共沸蒸留塔オーバーヘッド)
- 4 ライン(共沸蒸留塔リフラックス)
- 5 ライン(分割共沸剤)
- 6 ライン(精製アクリル酸)
- 7 ライン(アクリル酸吸収用リサイクル廃水)
- 8 ライン(廃水)
- 9 ライン(アクリル酸リサイクル)
- 10 ライン(脱酢酸前粗アクリル酸)
- 11 アクリル酸捕集塔
- 12 共沸蒸留塔
- 13 静置槽
- 14 酢酸分離塔
- 15 共沸剤回収塔

【図1】



【図2】



【図3】

